

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075563 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 67/00**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2005/001015**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Februar 2005 (02.02.2005)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102004005657.9 4. Februar 2004 (04.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EIPPER, Andreas** [DE/DE]; Von Sturmfeiderstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **SCHERZER, Dietrich** [DE/DE]; Dr.-Semmelweis-Str.38, 67433 Neustadt (DE). **STUMBE, Jean-Francois** [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR). **WEISS, Carsten** [DE/DE]; Leuschnerstrasse 42, 67063 Ludwigshafen (DE). **GRUBER, Freddy** [DE/DE]; Schlesienstr. 7, 76877 Offenbach (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A1

(54) Title: FLUID POLYESTER MOULDING MASSES

(54) Bezeichnung: FLIEßFÄHIGE POLYESTERFORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulding masses, containing A) 10 to 99.99 wt. % of at least one thermoplastic polyester, B) 0.01 to 50 wt. % of a highly- or hyperbranched polyester of the type A_xB_y , whereby x represents at least 1.1 and y at least 2.1 and C) 0 to 60 wt. % of other additives, the sum of the weight percentages of the constituents A) to C) being equal to 100 %.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 10 - 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters B) 0,01 - 50 Gew.-% eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 C) 0 - 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

WO 2005/075563 A1

Fließfähige Polyesterformmassen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 10 – 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters
- B) 0,01 – 50 Gew.-% eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y
10 mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1
- C) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

20 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu teilkristallinen Thermo-
plasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist je-
doch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften ab einer
bestimmten Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

25 Dendritische Polymere mit perfekt symmetrischer Struktur, sogenannte Dendrimere,
lassen sich ausgehend von einem zentralen Molekül durch kontrollierte schrittweise
Verknüpfung von jeweils zwei oder mehr di- oder mehrfunktionellen Monomeren mit
jedem bereits gebundenen Monomer herstellen. Dabei wächst mit jedem Verknüp-
fungsschritt die Zahl der Monomerendgruppen (und damit der Verknüpfungen) expo-
nentiell an, und man erhält Polymere mit baumartigen Strukturen, im Idealfall kugelför-
30 mig, deren Äste jeweils exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten enthalten. Auf-
grund dieser perfekten Struktur sind die Polymereigenschaften vorteilhaft, beispiels-
weise beobachtet man eine überraschend geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität
aufgrund der hohen Anzahl funktioneller Gruppen an der Kugeloberfläche. Allerdings
35 wird die Herstellung dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt
Schutzgruppen eingeführt und wieder entfernt werden müssen und Reinigungsoperati-
onen erforderlich sind, weshalb man Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab
herstellt.

40 Jedoch kann man mit großtechnischen Verfahren hochverzweigte bzw. hyperverzweig-
te Polymere herstellen. Sie weisen neben perfekten dendritischen Strukturen auch li-
neare Polymerketten und ungleiche Polymeräste auf, was jedoch die Polymereigen-

schaften verglichen zu denen der perfekten Dendrimere nicht wesentlich verschlechtert. Hyperverzweigte Polymere lassen sich über zwei Synthesewege herstellen, die als AB₂ und A_x + B_y bekannt sind. Darin stehen A_x und B_y für verschiedene Monomere und die Indices x und y für die Anzahl der funktionellen Gruppen, die in A bzw. B enthalten 5 sind, also für die Funktionalität von A bzw. B. Beim AB₂-Weg wird ein trifunktionelles Monomer mit einer reaktiven Gruppe A und zwei reaktiven Gruppen B zu einem hoch- oder hyperverzweigten Polymer umgesetzt. Bei der A_x + B_y-Synthese, dargestellt am Beispiel der A₂ + B₃-Synthese, setzt man ein difunktionelles Monomer A₂ mit einem 10 trifunktionellen Monomer B₃ um. Dabei entsteht zunächst ein 1:1-Addukt aus A und B mit im Mittel einer funktionellen Gruppe A und zwei funktionellen Gruppen B, das dann ebenfalls zu einem hoch- oder hyperverzweigten Polymer reagieren kann.

Aus der WO-97/45474 sind Thermoplastzusammensetzungen bekannt, welche 15 dendrimere Polyester als AB₂-Molekül enthalten. Hierbei reagiert ein mehrfunktioneller Alkohol als Kernmolekül mit Dimethyloolpropionsäure als AB₂-Molekül zu einem dendrimeren Polyester. Dieser enthält nur OH-Funktionalitäten am Ende der Kette. Nachteilig an diesen Mischungen ist die hohe Glastemperatur der dendrimeren Polyester, die vergleichsweise aufwändige Herstellung und vor allem die schlechte Löslichkeit der Dendrimere in der Polyestermatrix.

20 Gemäß der Lehre der DE-A 101 32 928 führt die Einarbeitung derartiger Verzweiger mittels Konfektionierung und Nachkondensation in fester Phase zu einer Verbesserung der Mechanik (Molekulargewichtsaufbau). Nachteilig an der beschriebenen Verfahrensvariante ist die lange Herstellzeit sowie bereits oben aufgeführten nachteiligen 25 Eigenschaften.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Fließfähigkeit und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

30 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99,99, bevorzugt 30 bis 99,5 und insbesondere 30 bis 99,3 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, welcher verschieden von B) ist.

40 Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. 5 durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen 10 hydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische 15 oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandsäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoff- 20 atomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4- Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von 25 Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5- Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

30 Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 35 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

40 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylen-

terephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

5 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

10 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

15 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

20 Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

25

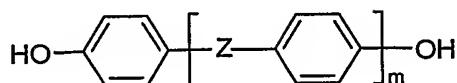
Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

30 Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

35 Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

40 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m 5 den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 10 Dihydroxydiphenyl,
- Di-(hydroxyphenyl)alkan,
- Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
- Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
- Di-(hydroxyphenyl)ether,
- 15 Di-(hydroxyphenyl)keton,
- di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
- α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
- Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
- Resorcin und
- 20 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

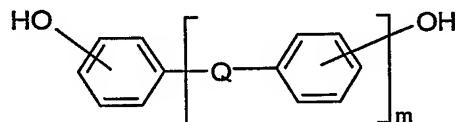
- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
- 25 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
- 2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
- 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,
- 30 sowie insbesondere
- 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
- 2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,
- 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
- 35 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen 5 Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US_A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont). 10

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



15 worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

20 Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

25 Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

30 Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

35 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittle-

ren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-% eines hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y , wobei

5 x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2
y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

10 Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x -funktionellen Molekül A und einem y -funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise

15 sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

Unter hyperverzweigten Polyestern werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell

20 als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge

der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionalen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und

hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl der Verzweigungen pro Kette, sehr hoch ist.

30 re Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Mole-
kül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 %, beträgt.

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al. *Acta Polym.* 1997, 48, 30.

35

Der Verzweigungsgrad DB (degree of branching) der betreffenden Stoffe ist definiert als

$$DB = \frac{T+Z}{-----} \times 100 \%,$$

40 T+Z+L

(wobei T die mittlere Anzahl der terminalen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der verzweigten Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linearen Monomer-einheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten).

5 Die Komponente B) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

10 Vorzugsweise weist B) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

15 Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche Komponenten B) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

20 Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente B) erhältlich, u.z. indem man

(a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

25 oder

(b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

30 in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umsetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

35 Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

40 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-a,w-dicarbonsäure, Dodecan-a,w-

dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

5

wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-

10 Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclo-

15 hexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder

20 C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

25 Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

30 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

35 Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

40 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,

- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-
5 Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

10 Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

15 Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

20 Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pantan-1,2,5-triol, n-Pantan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-
25 Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-
30 Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

35 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder
40 die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol,

nol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester

sowie gemischte Methylethylester.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente B) zu erhalten.

Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylen glykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen glykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und n = 4 bis 25. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylen glykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im $\text{A}_x \text{B}_y$ -Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylopropan oder Pentaerythrit der Fall.

Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

5

Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) kann man 10 Triol oder Mischungen von Triolen einsetzen, welche bis zu 50 mol-% (bezogen auf die Polyol-Mischung) difunktionelle Alkohole enthalten können, jedoch wird bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen gearbeitet.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) kann man 15 die Tricarbonsäuren oder deren Mischungen einsetzen, welche bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Säuremischung, difunktionelle Carbonsäuren enthalten können, jedoch wird bevorzugt in Abwesenheit von Mono- oder Dicarbonsäuren gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels 20 durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, 35 weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO₄ und Na₂SO₄. Man kann auch während der Reaktion weiteres Was-

ser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.

5

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorgezugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

10

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der

15

allgemeinen Formel $Al(OR)_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $Ti(OR)_4$ als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

20

C_1-C_{10} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

25

C_3-C_{12} -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugt sind die Reste R in $Al(OR)_3$ bzw. $Ti(OR)_4$ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

30

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R_2SnO , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinnlaurat.

35

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

5

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch.

20 Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders

30 bevorzugt eine bis 8 Stunden.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei verminderterem Druck durchführt. Weitere 35 gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Weiterhin kann die Komponente B) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die 40 erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*,

5 *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus spp.* und *Bacillus thermogluconidasius*.

Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

10

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

15

15 Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzu-

20

setzenden Ausgangsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete

30

Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethyleketon und Methylisobutyleketon.

35

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

5

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

10

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei verminderter Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes 15 Waschen und Trocknen.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester. Sie zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen 20 aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 1, 1-8. Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die mittlere Anzahl von 25 Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, besonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

25

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 30 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, 35 der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxy-terminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.

40

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.- % weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) sind.

5 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

10 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

15 Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

20 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethyldiamin, Propyldiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethyldiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethyldiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.

25 Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

30 Weitere übliche Zusatzstoffe C) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

35 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

40 Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw.

5 Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

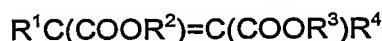
10 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen,

15 2-Methylallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

20

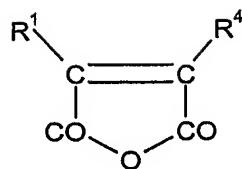
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

25 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

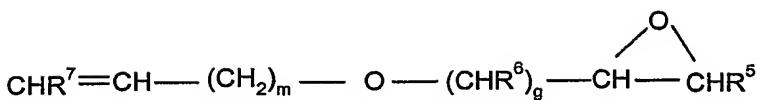


(I)

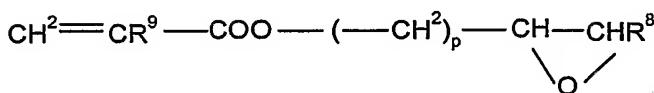
35



(II)



(III)



(IV)

wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist

5

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

10 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten 15 Carboxylgruppen bezeichnet.

20 Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

25

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

30

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

5

Die vorstehend beschriebenen Ethylenkopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

10

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

15

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

20

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

25

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

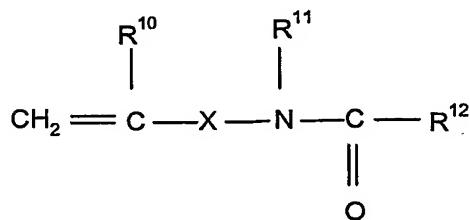
30

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

40

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind

z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



5 eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

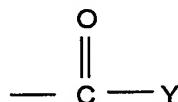
R^{10} Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

10 R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³

15 R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

20 X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe o-



Y O-Z oder NH-Z und

25 Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

30 Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen

5 Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte ppropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten re-

10 agieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen 15 im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

20 Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl 25 weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

30 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Diese Ppropfpolymerivate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerivate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Ppropfpolymerivate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

5 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

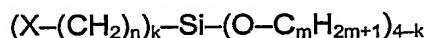
10 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

15 Mischungen von Glasfasern D) mit Komponente B) im Verhältnis von 1 : 100 bis 1 : 2 und bevorzugt von 1 : 10 bis 1 : 3 sind insbesondere bevorzugt.

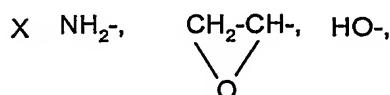
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

20

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



25 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

30 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

35

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

40 Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D– (Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf.

5 Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

10 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen 15 Wärmeersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

20 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

25 Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

30 Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

35 Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

40 Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C–Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluor-

10 propylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

15 Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von 20 fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyester schmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen

25 Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

30 Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

35 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Mechanik aus.

40 Insbesondere ist die Verarbeitung der einzelnen Komponenten (ohne Verklumpung oder Verbackung) problemlos und in kurzen Zykluszeiten möglich, so dass insbesondere dünnwändige Bauteile als Anwendung in Frage kommen.

Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Hecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerferhintergrund (Bezel), Brausenkopf, Amaturen, Bügeleisen, Drehschalter,

5 Herdknöpfe, Friteusendeckel, Türgriffe, (Rück-)spiegelgehäuse, (Heck-)scheibenwischer, Lichtwellenleiterummantelungen.

Beispiele

10 Komponente A/1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylengruppengehalt von 34 mva/kg (Ultradur® B 4520 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C, enthaltend 0,65 Gew.-% Pentaerythrittetrasearat (Komponente C1 bezogen auf 100 Gew.-% A)

Komponente A/2:

20 Polyethylenterephthalat PET mit einer VZ von 74,5 ml/g.

Komponente A/3:

Polytrimethylenterephthalat mit einer VZ von 106 ml/g.

25

Komponente A/4:

Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Diphenylcarbonat mit einer VZ von 59 ml/g.

30

Komponente A/5:

PBT mit VZ 130 ml/g, jedoch ohne Komponente C1.

35

Komponenten B:

	Monomere	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	OH-Zahl (mg KOH/g)	Säure-Zahl (mg KOH/g)
B/1	Adipinsäure und Glycerin	1900	6910	416	31
B/2	Adipinsäure und Glycerin	1730	2580	295	167
B/3	Adipinsäure und Glycerin	4370	18220	248	93
B/4	Terephthalsäuredimethylester und Glycerin	400	1140	273	-
B/5	Adipinsäure und TMP	2450	12260	213	83
B/6	Adipinsäure und TMP	2470	12570	216	106

TMP: 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan

5

Herstellung B/1:

1645 g (11,27 mol) Adipinsäure und 868 g (9,43 mol) Glycerin wurden in einem 5 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 2,5 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 140°C. Man legte einen vermindernden Druck von 250 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten, danach wurde auf 100 mbar abgesenkt und weitere 6 Stunden bei 140°C gehalten. Nach 8,5 Stunden wurden 383 g (4,16 mol) Glycerin zugegeben. Danach wurde auf 20 mbar abgesenkt und weitere 5 Stunden bei 140°C gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt 2409 g hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Herstellung B/2:

2016 g (13,81 mol) Adipinsäure und 1059 g (11,51 mol) Glycerin wurden in einem 5 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 3,04 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 125°C. Man legte einen vermindernden Druck von 100 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 11 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt 2645 g hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Herstellung B/3:

2016 g (13,81 mol) Adipinsäure und 1059 g (11,51 mol) Glycerin wurden in einem 5 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 3,04 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als FASCAT® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbads auf eine Innentemperatur von 150°C. Man legte einen verminderten Druck von 100 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 9,5 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt 2511 g hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

15 Herstellung B/4:

1589 g (8,19 mol) Terephthalsäuredimethylester und 628 g (6,83 mol) Glycerin wurden in einem 5 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 4,4 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als FASCAT® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbads auf eine Innentemperatur von 140°C. Man legte einen verminderten Druck von 50 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 34 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt g hyperverzweigten Polyester als klare, sehr viskose oder fast feste Flüssigkeiten. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Herstellung B/5:

30 2000 g (13,70 mol) Adipinsäure und 1530 g (11,42 mol) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (TMP) wurden in einem 5 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 3,53 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als FASCAT® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbads auf eine Innentemperatur von 135°C. Man legte einen verminderten Druck von 500 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 3,5 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten, danach wurde auf 300 mbar abgesenkt und weitere 5,5 Stunden bei 140°C gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt 3093 g hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Herstellung B/6:

2000 g (13,70 mol) Adipinsäure und 1530 g (11,42 mol) TMP wurden in einem 5 l-
Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rück-
5 flusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 3,53 g Di-n-
Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines
Ölbads auf eine Innentemperatur von 135°C. Man legte einen verminderten Druck von
10 500 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktions-
schung wurde 4 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck
gehalten, danach wurde auf 200 mbar abgesenkt und weitere 5 Stunden bei 140°C
gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt 3100 g
hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten. Die analytischen Daten
sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

15 Komponente B/1V (zum Vergleich)

Hyperverzweigter Polyester aus Dimethylolpropionsäure gemäß WO 97/45474 mit:

Mn	1600
Mw	2100
Tg	40
COOH: 6,1 mg KOH/g	OH: 488 mg KOH/g

(Boltorn® H30, der Firma Perstorp AB, Schweden)

25 Komponente C/2:

Schnittglasfasern mit einer mittleren Dicke von 10 µm

30 Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A) bis C) wurde auf einem Zweischneckenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgrussmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

35 Der MVR wurde gemäß ISO 11 33 bestimmt, der E-modul gemäß ISO 527-2, die Charpy-Schlagzähigkeit gemäß ISO 179-2/1eU, die VZ gemäß DIN 53728 bzw. ISO 1628.

40 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1

Komponenten [Gew.-%]	1	2	3	4	5	6
A/1	95					65
A/5		95				
A/2			95			
A/3				95		
A/4					95	
B/5	5	5	5	5	5	5
C/2						30

VZ	117	117,5	66,4	102,8	60,3	118
MVR	171	139	>250	225	160	53,7
Fließspirale 260/80°C – 2 mm (mm)	48	48	33	59	21	36

5 Tabelle 2

	7	8
A/1	99	96
B/4	1,00	4,00

VZ	105,7	102,8
MVR	97,4	>250
Fließspirale 260/80°C –2 mm (mm)	46	92

Mechanik		
Spannung bei Max: (N/mm)	57,5	51,55
Dehnung bei Streck (%)	3,7	2,1
E-Modul: (N/mm)	2549	2721
Schlagzähigkeit - gekerbt (kJ/m ²)	2,3	1,3

Tabelle 3

	1V	9	10	11
A/1	100	99	98	97
B/1		1	2	3

Analyse				
VZ	119	122	121	114
MVR ¹	29,6	26,3	32,8	45,8

Mechanik				
Spannung bei Bruch (N/mm ²)	56,2	56,2	53,7	56,2
Streckdehnung (%)	3,6	3,6	4,1	3,6
E-Modul (N/mm ²)	2488	2533	2377	2297
Kerbschlagzähigkeit (23°C) (kJ/m ²)	4,3	4,3	3,5	4,3
Fließspirale 260/60°C 2 mm (cm)	35,0	34,4	41,0	47,1

5

¹MVR bei 275°/2,16 kg

Tabelle 4

	12	13	14	15	16	17	1V
A/1	99	97	95	99	97	95	100
B/2	1	3	5				
B/3				1	3	5	

Analyse							
VZ	115	115	113	115	116	109	119

Mechanik							
Spannung bei Max: (N/mm)	56,3	54,5	52,9	55,9	54,5	52,6	56,2
Dehnung bei Streck (%)	23,6	3,8	4	3,6	3,7	4	3,5
E-Modul (N/mm)	2492	2354	2304	2469	2410	2326	2488
Schlag-Zähigkeit (kJ/m ²)	88	147	124	144	173	173	199
Kerb-schlag-zähigkeit (kJ/m ²)	5	5,9	6,1	5,6	5,9	6,1	4,3

5

Fließ-Spirale 260/80°C -2mm (cm)	42	45	46	42	43	45	35
----------------------------------	----	----	----	----	----	----	----

Tabelle 5

Komponenten (Gew.-%)	1V	2V	3V
A/1	99	97	95
B/1V	1,00	3,00	5,00
VZ	125,6	140,5	120,7
MVR	64,2	110	105
DSC			
GPC			

Mechanik			
Spannung bei Max: (N/mm)			
Dehnung bei Bruch/Streck (%)			
E-Modul (N/mm)			
Schlagzähigkeit (-30°C) (kJ/m ²)	156	118	61,5
Schlagzähigkeit – gekerbt (kJ/m ²)	2,5	2,2	2
Fließspirale 260/80°C –2 mm (mm)	43	43,5	46,2

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A) 10 – 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters
B) 0,01 – 50 Gew.-% eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs
 A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

10 C) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

15 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 300 bis 30000 g/mol aufweist.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.

20 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

25 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

30 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente B) wenigstens eine OH-Zahl oder eine COOH-Zahl größer 0 aufweist.

35 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente B) erhältlich ist, indem man

(a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

40 (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder eines Enzyms umsetzt.

5

- 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B) gemäß Anspruch 7 erhältlich ist, wobei man in Variante (a) einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.

10

- 9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B) gemäß Anspruch 7 erhältlich ist, wobei man in Variante (a) einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von jeweils chemisch gleicher Reaktivität aufweist.

15

- 10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man in Variante (b) gemäß Anspruch 7 einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von jeweils chemisch gleicher Reaktivität aufweist.

20

- 11. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B) gemäß Variante (b) gemäß Anspruch 7 erhältlich ist, indem man mindestens eine Tricarbonsäure oder Polycarbonsäure einsetzt, die Carboxylgruppen von mindestens zwei unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.

25

- 12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.
- 13. Fasern, Folien und Formkörper jeglicher Art erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/001015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L67/00
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/093343 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WAGNER, EVA; BRUCHMANN, BERND; KELLER, PETER) 13 November 2003 (2003-11-13) page 12, line 9 - page 13, line 17 claim 11 -----	1-13
A	WO 03/004546 A (BUEHLER AG; BORER, CAMILLE; CHRISTEL, ANDREAS; MANSON, JAN-ANDERS, E; L) 16 January 2003 (2003-01-16) cited in the application page 2 - page 4; claims; examples -----	1-13
A	WO 03/064502 A (RISSANEN, KARI; ROPPONEN, JARMO; NAETTINEN, KALLE) 7 August 2003 (2003-08-07) page 4, line 10 - line 23 page 10, line 9 - line 28 -----	1-13
	-/-	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
--

° Spécial categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2005

Date of mailing of the international search report
--

24/05/2005

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Masson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/001015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 344 794 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 17 September 2003 (2003-09-17) the whole document -----	1-13
A	US 2003/082384 A1 (MHETAR VIJAY R) 1 May 2003 (2003-05-01) page 1, paragraph 12; claims; examples -----	1-13
A	US 5 136 014 A (FIGULY ET AL) 4 August 1992 (1992-08-04) example 23 -----	1-13
A	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 37, no. 12, 1996, pages 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 the whole document -----	1-13
A	LUMANN N.R. & AL: "The convergent synthesis of Poly(glycerol-succinic acid) Dendritic Macromolecules" CHEMISTRY AN EUROPEAN JOURNAL, vol. 9, 2003, pages 5618-5626, XP002327733 the whole document -----	1-13
A	LIN Q. & AL.: "Polymerization of A2 with B3 Monomers: A Facile Approach to Hyperbranched Poly(aryl ester)s" MACROMOLECULES, vol. 36, 2003, pages 9809-9816, XP002327734 the whole document -----	1-13
A	MASSA D J ET AL: "NOVEL BLENDS OF HYPERBRANCHED POLYESTERS AND LINEAR POLYMERS" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 28, no. 9, 24 April 1995 (1995-04-24), pages 3214-3220, XP000500418 ISSN: 0024-9297 tables 7,8 -----	1-13
A	US 6 300 424 B1 (FRECHET JEAN M. J ET AL) 9 October 2001 (2001-10-09) column 5, line 3 - line 10 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03093343	A 13-11-2003	DE 10219508 A1 AU 2003240456 A1 WO 03093343 A1 EP 1501882 A1		13-11-2003 17-11-2003 13-11-2003 02-02-2005
WO 03004546	A 16-01-2003	DE 10132928 A1 WO 03004546 A1 CN 1522269 A EP 1401911 A1 US 2004192857 A1		16-01-2003 16-01-2003 18-08-2004 31-03-2004 30-09-2004
WO 03064502	A 07-08-2003	WO 03064502 A1		07-08-2003
EP 1344794	A 17-09-2003	US 2003203989 A1 CN 1445283 A EP 1344794 A1 JP 2003292804 A		30-10-2003 01-10-2003 17-09-2003 15-10-2003
US 2003082384	A1 01-05-2003	US 6497959 B1 EP 1274799 A1 JP 2003529658 T WO 0174946 A1		24-12-2002 15-01-2003 07-10-2003 11-10-2001
US 5136014	A 04-08-1992	US 5183862 A US 5270402 A		02-02-1993 14-12-1993
US 6300424	B1 09-10-2001	US 5514764 A AT 152147 T CA 2096144 A1 DE 69125846 D1 DE 69125846 T2 EP 0558556 A1 JP 2795418 B2 JP 6502442 T WO 9208749 A1		07-05-1996 15-05-1997 20-05-1992 28-05-1997 27-11-1997 08-09-1993 10-09-1998 17-03-1994 29-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001015

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/093343 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WAGNER, EVA; BRUCHMANN, BERND; KELLER, PETER) 13. November 2003 (2003-11-13) Seite 12, Zeile 9 – Seite 13, Zeile 17 Anspruch 11 -----	1-13
A	WO 03/004546 A (BUEHLER AG; BORER, CAMILLE; CHRISTEL, ANDREAS; MANSON, JAN-ANDERS, E; L) 16. Januar 2003 (2003-01-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 – Seite 4; Ansprüche; Beispiele -----	1-13
A	WO 03/064502 A (RISSANEN, KARI; ROPPONEN, JARMO; NAETTINEN, KALLE) 7. August 2003 (2003-08-07) Seite 4, Zeile 10 – Zeile 23 Seite 10, Zeile 9 – Zeile 28 -----	1-13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- ^{*A} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^{*E} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ^{*L} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^{*O} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^{*P} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ^{*T*} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^{*X*} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^{*Y*} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ^{*&} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 11. Mai 2005	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 24/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Masson, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001015

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 344 794 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 17. September 2003 (2003-09-17) das ganze Dokument -----	1-13
A	US 2003/082384 A1 (MHETAR VIJAY R) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Seite 1, Absatz 12; Ansprüche; Beispiele -----	1-13
A	US 5 136 014 A (FIGULY ET AL) 4. August 1992 (1992-08-04) Beispiel 23 -----	1-13
A	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 37, Nr. 12, 1996, Seiten 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 das ganze Dokument -----	1-13
A	LUMANN N.R. & AL: "The convergent synthesis of Poly(glycerol-succinic acid) Dendritic Macromolecules" CHEMISTRY AN EUROPEAN JOURNAL, Bd. 9, 2003, Seiten 5618-5626, XP002327733 das ganze Dokument -----	1-13
A	LIN Q. & AL.: "Polymerization of A2 with B3 Monomers: A Facile Approach to Hyperbranched Poly(aryl ester)s" MACROMOLECULES, Bd. 36, 2003, Seiten 9809-9816, XP002327734 das ganze Dokument -----	1-13
A	MASSA D J ET AL: "NOVEL BLENDS OF HYPERBRANCHED POLYESTERS AND LINEAR POLYMERS" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 28, Nr. 9, 24. April 1995 (1995-04-24), Seiten 3214-3220, XP000500418 ISSN: 0024-9297 Tabellen 7,8 -----	1-13
A	US 6 300 424 B1 (FRECHET JEAN M. J ET AL) 9. Oktober 2001 (2001-10-09) Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 10 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03093343	A	13-11-2003	DE AU WO EP	10219508 A1 2003240456 A1 03093343 A1 1501882 A1	13-11-2003 17-11-2003 13-11-2003 02-02-2005
WO 03004546	A	16-01-2003	DE WO CN EP US	10132928 A1 03004546 A1 1522269 A 1401911 A1 2004192857 A1	16-01-2003 16-01-2003 18-08-2004 31-03-2004 30-09-2004
WO 03064502	A	07-08-2003	WO	03064502 A1	07-08-2003
EP 1344794	A	17-09-2003	US CN EP JP	2003203989 A1 1445283 A 1344794 A1 2003292804 A	30-10-2003 01-10-2003 17-09-2003 15-10-2003
US 2003082384	A1	01-05-2003	US EP JP WO	6497959 B1 1274799 A1 2003529658 T 0174946 A1	24-12-2002 15-01-2003 07-10-2003 11-10-2001
US 5136014	A	04-08-1992	US US	5183862 A 5270402 A	02-02-1993 14-12-1993
US 6300424	B1	09-10-2001	US AT CA DE DE EP JP JP WO	5514764 A 152147 T 2096144 A1 69125846 D1 69125846 T2 0558556 A1 2795418 B2 6502442 T 9208749 A1	07-05-1996 15-05-1997 20-05-1992 28-05-1997 27-11-1997 08-09-1993 10-09-1998 17-03-1994 29-05-1992